

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



549478

(43) 国際公開日
2004 年 9 月 30 日 (30.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/083320 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09D 5/03, 133/00, 163/00, 167/00, 175/04, 201/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003469
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 16 日 (16.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-71169 2003 年 3 月 17 日 (17.03.2003) JP
- (74) 代理人: 細田 芳徳 (HOSODA, Yoshinori); 〒540-6591 大阪府 大阪市 中央区 大手前一丁目 7 番 3 1 号 OMM ビル 5 階 私書箱 2 6 号 細田国際特許事務所内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ペイント株式会社 (NIPPON PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒531-8511 大阪府 大阪市 北区 大淀北 2 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 浅見 祐寿 (ASAMI, Yuji) [JP/JP]; 〒567-0000 大阪府 茨木市 大岡町 1-3-21 Osaka (JP). 浅井 智仁 (ASAI, Tomohito) [JP/JP]; 〒565-0802 大阪府 吹田市 青葉丘南 1 2-1 2-3 0 1 Osaka (JP). 井賀 伸郎 (IGA, Nobuo) [JP/JP]; 〒567-0894 大阪府 茨木市 若園町 3 5-9-2 0 3 Osaka (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MATTE POWDER COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 艶消し粉体塗料組成物

(57) Abstract: A matte powder coating composition comprising a powder coating material (A) which contains a resin, a curing agent and a coloring agent, and a powder coating material (B) which contains a resin and a curing agent but does not contain any coloring agent is disclosed. The gelation time of the powder coating material (B) is not more than 1,200 seconds and the difference with the gelation time of the powder coating material (A) is not less than 400 seconds. A method for producing such a matte powder coating composition and a method for forming a matte coating film using such a matte powder coating composition are also disclosed.

(57) 要約: 本発明は、樹脂、硬化剤及び着色剤を含有した粉体塗料(A)と、樹脂及び硬化剤を含有し、着色剤を含有していない粉体塗料(B)とを含有してなる艶消し粉体塗料組成物であって、前記粉体塗料(B)のゲル化時間が1200秒以下であり、前記粉体塗料(A)とのゲル化時間の差が400秒以上である艶消し粉体塗料組成物及びその製造方法並びに該粉体塗料組成物を用いた艶消し塗膜の形成方法に関する。

WO 2004/083320 A1

明 細 書

艶消し粉体塗料組成物

技術分野

本発明は、艶消し塗膜が得られる艶消し粉体塗料組成物、その製造方法、及び該粉体塗料組成物を用いた艶消し塗膜の形成方法に関する。

背景技術

粉体塗料は、鋼製家具、電化製品、自動車部品等の塗装に広く用いられているが、近年、高級感が得られる観点から、艶消し塗膜に対する需要が高まっている。

従来、艶消し塗膜を形成する手段として、ブロックイソシアネートを硬化剤とする熱硬化性ポリエステル粉体塗料とグリシジル基を有する熱硬化性アクリル粉体塗料をドライブレンドして静電粉体塗装する技術が知られている（特開昭54-36339号公報参照）。しかしながら、かかる方法では、必要とされる色ごとに2種類の粉体塗料を用意せざるを得ず、数多くの品揃えが必要とされる。

また、水酸基価の異なる2種類のポリエステル樹脂とブロックイソシアネート系硬化剤を熔融混練することにより艶消し用粉体塗料を得る技術（特開昭64-1770号公報参照）、酸基・水酸基含有ポリエステル樹脂とグリシジル基含有アクリル樹脂、カルボキシル基含有化合物及び硬化を触媒からなる艶消し粉体塗料組成物（特開2002-212499号公報参照）等も知られているが、当該方法でも、必要とされる色および光沢ごとに艶消し粉体塗料を製造する必要がある、数多くの品揃えが必要とされる。

発明の開示

本発明は、より少ない品揃えで、幅広い色彩の艶消し塗膜が得られる艶消し粉体塗料組成物及びその製造方法並びに該粉体塗料組成物を用いた艶消し塗膜の形成方法を提供することを目的とする。

本発明は、

- (1) 樹脂、硬化剤及び着色剤を含有した粉体塗料(A)と、樹脂及び硬化剤を含有し、着色剤を含有していない粉体塗料(B)とを含有してなる艶消し粉体塗料組成物であって、前記粉体塗料(B)のゲル化時間が1200秒以下であり、前記粉体塗料(A)とのゲル化時間の差が400秒以上である艶消し粉体塗料組成物、
- (2) 樹脂、硬化剤及び着色剤を含有した粉体塗料(A)と、樹脂及び硬化剤を含有し、着色剤を含有していない粉体塗料(B)とを混合する工程を有する艶消し粉体塗料組成物の製造方法であって、前記粉体塗料(B)のゲル化時間が1200秒以下であり、前記粉体塗料(A)とのゲル化時間の差が400秒以上である艶消し粉体塗料組成物の製造方法、ならびに
- (3) 前記粉体塗料組成物を塗布することを特徴とする艶消し塗膜の形成方法に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明の艶消し粉体塗料組成物は、着色剤を含有した着色粉体塗料(粉体塗料(A))に加えて、特定のゲル化時間を有する、着色剤を含有していない粉体塗料(粉体塗料(B))を含有している点に特徴を有する。ゲル化時間が短く、かつ粉体塗料(A)とのゲル化時間の差が大きい粉体塗料(B)を用いることにより、効率的に艶消し塗膜を得ることができる。即ち、粉体塗料(B)のゲル化時間は、1200秒以下であり、好ましくは1000秒以下である。ゲル化時間が1200秒を越えると、十分な艶消し効果が得られない。また、粉体塗料(B)

のゲル化時間は粉体塗料（A）のゲル化時間よりも短いことが好ましく、両者のゲル化時間の差は、400秒以上であり、好ましくは800秒以上である。ゲル化時間の差が400秒未満であると、十分な艶消し効果が得られない。粉体塗料（A）及び粉体塗料（B）のゲル化時間は、樹脂の官能基価や硬化剤の種類により、調整することができる。

本発明において、ゲル化時間とは、以下の装置および条件で動的粘弾性測定を行った場合に、貯蔵弾性率（ G' ）と損失弾性率（ G'' ）から以下の式により求められる粘弾性比（ $\tan \delta$ ）が1と等しくなる時間をいう。

$$\tan \delta = G'' / G'$$

測定装置：ソリキッドメーター MR300（UBM社製）

測定法：動的粘弾性（捻り）

冶具：平行プレート，直径17.99mm，ギャップ1mm

歪角度：2°

周波数：2Hz

温度：160℃（一定）

また、本発明の粉体塗料組成物により得られる艶消し塗膜の60°鏡面光沢は、80以下が好ましく、20～70がより好ましい。

さらに、着色されていない粉体塗料（B）を用いることにより、必要な色ごとに艶消し用の着色粉体塗料を調製する必要がなく、艶消し塗膜用ではない通常の着色粉体塗料を用いて、容易に艶消し塗膜を得ることができる。

本発明においては、より少ない品揃えで、幅広い色彩の塗膜を得る観点から、粉体塗料（A）として、色相の異なる2種以上の着色粉体塗料を含有していることが好ましい。2種以上の着色粉体塗料を組み合わせる場合、各着色粉体塗料の色の選択及び配合比は、目的とする塗膜の色相によって適宜選択することができる。

るが、より均一な色相の塗膜を得るために、本発明では、組み合わせる各着色粉体塗料の明度の差が、30以内であるのが好ましく、25以内がより好ましい。ここで、明度とは、国際照明委員会(CIE)で規格化され、JIS Z 8729において採用されている L^* a^* b^* 表色系(CIE1976)により測定される L^* 値をいう。なお、 L^* 値、 a^* 値及び b^* 値は、測定値が物体の表面状態に依存しない測色方法であるSCI方式(正反射方向を含む測色方式)で測定した値とする。

本発明において、粉体塗料(A)及び粉体塗料(B)は、粉体塗料(B)に着色剤が含有されないことを除けば、通常の粉体塗料と同様に、樹脂及び硬化剤を少なくとも含有している。

樹脂としては、エポキシ基、カルボシキル基、ヒドロキシル基等の硬化剤と反応し得る官能基を有するものであれば、特に限定されないが、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル等が挙げられるが、これらの中では、耐候性の観点からは、アクリル樹脂及びポリエステルが好ましく、また塗膜の物理的性能の観点からは、ポリエステルが好ましい。

アクリル樹脂は、硬化剤と反応し得る官能基を有する単量体を共重合可能な他のビニル系単量体と共重合させることによって得られる。エポキシ基を有する単量体としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等が、カルボシキル基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸等が、ヒドロキシル基を有する単量体としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、3-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート等の水酸基含有アクリレート類、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、3-

ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート等の水酸基含有メタクリレート類、上記水酸基含有アクリレート類及び水酸基含有メタクリレート類と ϵ -カプロラクトンとの付加反応物等が、それぞれ挙げられる。上記官能基を有する単量体は1種類又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

前記官能基を有する単量体と共重合可能な他のビニル系単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-、*i*s*o*-、及び*t*er*t*-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート等のアクリル酸エステル類、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-、*i*s*o*-、及び*t*er*t*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル単量体が挙げられる。また、これらのビニル系単量体は1種類又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

エポキシ樹脂としては、1分子中に平均1個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂が好ましく、具体的には、ビスフェノール型エポキシ樹脂（A型、B型、F型等）；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型フェノール樹脂；フェノールノボラック又は o -クレゾールノボラックとビスフェノール型エポキシ樹脂（A型、B型、F型等）とエピクロルヒドリンとの反応生成物；フェノールノボラック又は o -クレゾールノボラックとビスフェノール型エポキシ樹脂（A型、B型、F型等）との反応生成物等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は1種類又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

ポリエステルは、多価カルボン酸を主成分とした酸成分と、多価アルコールを主成分としたアルコール成分を、通常の方法により縮重合させて得ることができ

る。

酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類及びこれらの無水物、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ドデカンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸類及びこれらの無水物、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン類、p-オキシエトキシ安息香酸等の芳香族オキシモノカルボン酸類、これらに対応するヒドロキシカルボン酸等を挙げることができ、これらの中では、テレフタル酸及びイソフタル酸が好ましい。また、耐候性の観点から、イソフタル酸の含有量は、酸成分中、60重量%以上が好ましく、80重量%以上がより好ましい。酸成分は、それぞれ単独で、または2種以上を併用して用いることができる。

アルコール成分としては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 3-ペンタンジオール、1, 4-ヘキサンジオール、1, 5-ヘキサンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 8-オクタデカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、ビスフェノールSのアルキレンオキシド付加物、ネオペンチルグリコール等の直鎖状又は分岐状のグリコール類、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の3価以上の多価アルコール類等を挙げられ、これらの中では、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール及び1, 6-ヘキサンジオールが好ましい。アルコール成分はそれぞれ単独で、または2種以上を併用して用いることができる。

硬化剤としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ基を有する樹脂と併用される場合には、多価カルボン酸化合物、酸無水物、アミノ基含有化合物等が、カルボキシル基を有する樹脂と併用される場合には、エポキシ基含有化合物、 β -ヒドロキシアルキルアミド化合物等が、ヒドロキシル基を有する樹脂と併用される場合には、ブロックイソシアネート、メラミン化合物等が、それぞれ挙げられる。これらの中では、粉体塗料（B）には、艶消し性の観点から、 β -ヒドロキシアルキルアミド化合物、ブロックイソシアネート及びメラミン化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種が含有されていることが好ましい。

多価カルボン酸化合物としては、例えば、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、アイコサンジカルボン酸、テトラアイコサンジカルボン酸等の脂肪族多価カルボン酸；例えば、イソフタル酸、トリメリット酸等の芳香族多価カルボン酸；ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸等の脂環式多価カルボン酸等が挙げられ、これらの中ではデカンジカルボン酸が好ましい。これらは、それぞれ単独で、または2種以上を併用して用いることができる。

酸無水物としては、下記の脂肪族、脂環式又は芳香族の酸無水物が挙げられる。

脂肪族酸無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物；室温で液状のドデセニル無水コハク酸、ポリ（エチルオクタデカン二酸）無水物、ポリ（フェニルヘキサデカン二酸）無水物等が挙げられる。

脂環式酸無水物としては、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルシクロヘキセンジカルボン酸、無水ヘット酸、無水ハイミック酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸無水物；室温で液状であるメチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミッ

ク酸等が挙げられる。

芳香族酸無水物としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、テトラブROM無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）、グリセロールトリス（アンヒドロトリメリテート）等が挙げられる。

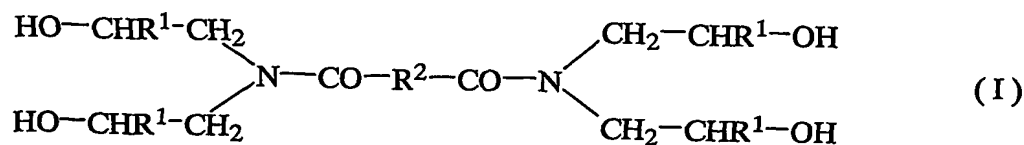
アミノ基含有化合物としては、例えば、ジシアンジアミド、多価アミン化合物、イミダゾール等が挙げられる。多価アミン化合物としては、例えば、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド等のポリヒドラジド化合物が挙げられる。また、イミダゾールとしては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-ウンデシルイミダゾール等のアルキル基もしくは置換アルキル基を置換基として含有するイミダゾール化合物、1-[2-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)エチル]-2-メチルイミダゾール、1-[2-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)エチル]-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のアミノトリアジン環を含有するイミダゾール化合物、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールとトリメリット酸との塩もしくは1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールとトリメリット酸との塩等のイミダゾールとカルボン酸との塩が挙げられる。

多価カルボン酸化合物、酸無水物及びアミノ基含有化合物は、公知の硬化促進剤との併用により、硬化速度を調整することができる。硬化促進剤は、特に制限されるものでないが、例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の3級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類及びそれらの前駆体であるイミダゾリン系化合物、テトラメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド等の4級アンモニウム塩類、トリフェニルホスフィン、n-ブチルトリフェニル等の

ホスフィン類及びホスホニウム塩類が挙げられる。

エポキシ基含有化合物とは、一分子中に一個以上のエポキシ基を有する化合物であり、例えば、トリグリシジルイソシアヌレート、前記エポキシ樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂等が挙げられる。

β -ヒドロキシアルキルアミド化合物とは、式 (I) :



(式中、 R^1 は水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基、 R^2 は炭素数 1～12 アルキレン基を示す)

で表される化合物であり、例えば、Primid XL-552 が挙げられる。

ブロックイソシアネートとは、イソシアネート基をブロック剤でブロックすることによって、一定の温度以下では活性を示さないようにしたブロックイソシアネート類、およびイソシアネート基同士を反応させてウレトジオン環を形成させることによって活性を示さないようにしたウレトジオン類をいう。

ブロックイソシアネート類は、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基をブロック剤でブロックしたものである。

ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2, 4-(又は-2, 6-)ジイソシアネート、1, 3-(又は1, 4-)ジ(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4-シクロヘキサン

ジイソシアネート、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 2-シクロヘキサンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート化合物；キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、(m-又はp-)フェニレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物；トリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリイソシアネート等の3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ポリアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等のポリオールの水酸基に対してイソシアネート基が過剰量となる量のポリイソシアネート化合物を反応させてなる付加物；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)等のビュレットタイプ付加物及びイソシアヌル環タイプ付加物等が挙げられる。

ポリイソシアネート化合物をブロックするために使用するブロック剤としては、例えば、フェノール系、ラクタム系、オキシム系、ピラゾール系、トリアゾール系等のブロック剤が挙げられる。これらのブロック剤の具体例としては、例えば、フェノール系ブロック剤としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、ニトロフェノール、クロロフェノール、エチルフェノール、ヒドロキシジフェニル、*t*-ブチルフェノール、ヒドロキシ安息香酸メチル等；ラクタム系ブロック剤としては、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -プロピオラクタム等；オキシム系ブロック剤としては、アセトアミドオキシム、ホルムアミドオキシム、アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、ブタノンオキシム、メチルイソブチルケトンオキシム、メチルアミルケトンオキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサノン

オキシム、メチルヘキサノンオキシム等；ピラゾール系としては、1, 2-ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール等；トリアゾール系としては、1H-1, 2, 4-トリアゾール、1H-1, 2, 3-トリアゾール、1H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール、1H-1, 2, 3-トリアゾロ[4, 5-b]ピリジン等が挙げられる。

メラミン化合物とは、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン等のアミノ基含有化合物とホルムアルデヒド、グリオキザール等のアルデヒド系化合物とを公知の方法で反応させることにより得られる縮合物および、当該縮合物をアルコール類でエーテル化することにより得られるエーテル化物を指し、これらの市販品としては、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミンの「CYMEL 303」（三井サイテック社）、「POWDERLINK PL-1174」（三井サイテック社）等が挙げられる。

本発明において、粉体塗料（B）の好適な態様の一つとして、樹脂としてヒドロキシル基を有するポリエステルまたはアクリル樹脂を含有し、硬化剤としてオキシム系、ピラゾール系及びトリアゾール系のブロック剤からなる群より選ばれた少なくとも1種のブロック剤によりブロックされたブロックイソシアネートを含有した粉体塗料（以下、態様1とする）が挙げられる。

前記ヒドロキシル基を有するポリエステルまたはアクリル樹脂の水酸基価の平均値は、艶消し効果の観点から、40 mg KOH/g以上が好ましく、60 mg KOH/g以上がより好ましい。

また、上記ブロックイソシアネートとしては、メチルイソブチルケトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、1, 2-ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、1H-1, 2, 4-トリアゾール、1H-1, 2, 3-トリアゾール、1H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール及び1H-1, 2, 3-トリアゾロ[4, 5-b]ピリジンからなる群より選ばれた少なくとも1種のブロック剤によりブロックされたブロックイソシアネートがより好ましい。かかるブロッ

クイソシネートは、十分な艶消し効果を得るために、ブロック剤またはウレトジオン環の解離温度が160℃以下であることが好ましく、140℃以下がより好ましい。

なお、粉体塗料（B）における硬化剤の含有量は、樹脂及び硬化剤の種類等の種類によって異なるため一概には決定できないが、例えば、前記オキシム系、ピラゾール系及びトリアゾール系のブロック剤からなる群より選ばれた少なくとも1種のブロック剤によりブロックされたブロックイソシアネートの含有量は、ヒドロキシル基を有する樹脂100重量部に対して、10～80重量部が好ましく、15～60重量部がより好ましい。

また、粉体塗料（B）の他の好適な態様の一つとして、樹脂としてヒドロキシル基を有する樹脂およびエポキシ基を有する樹脂を含有し、硬化剤としてカルボキシル基含有化合物およびブロックイソシアネートを含有した粉体塗料（以下、態様2とする）が挙げられる。かかる粉体塗料を用いることで、より高い艶消し効果が得られるとともに、ワキ及び透けを防止することができる。ここで、ワキとは、粉体塗料組成物を塗布する際に生じる塗膜表面又は内部での発泡により形成される塗膜異常をいう。また、透けとは、被塗装物が塗膜で十分に隠蔽されておらず、塗膜上からも被塗装物の表面が透けて見えることをいう。また、本発明の艶消し粉体塗料組成物は、ゲル化時間、即ち硬化速度が異なる粉体塗料（A）と粉体塗料（B）を含有している点に特徴を有しているが、粉体塗料（B）が上記の粉体塗料であると、粉体塗料（A）のゲル化時間が短く、即ち硬化速度が速くなった場合でも十分な艶消し効果を得ることができ、焼付け温度を下げることも又は焼付け時間を短縮することが可能となる。

粉体塗料（B）における前記ヒドロキシル基を有する樹脂は、アクリル樹脂、ポリエステル等のいずれであってもよいが、艶消し効果の観点から、ポリエステルが好ましい。

粉体塗料（B）における前記ヒドロキシル基を有する樹脂は2種以上の樹脂か

らなるものであってもよいが、いずれの場合であっても、艶消し効果の観点から、水酸基価の平均値は、 40 mg KOH/g 以上であるのが好ましく、 60 mg KOH/g 以上であるのがより好ましい。なお、本発明において、樹脂の水酸基価 (mg KOH/g) は、無水酢酸とピリジンとの混合溶液 (無水酢酸/ピリジンの容量比を $19/1$ で混合) に樹脂試料 1 g を溶解させて、 100°C で1時間加熱還流し、水酸基をアセチル化し、次いでイオン交換水を加えてさらに加熱還流した後、冷却し、フェノールフタレイン指示薬を添加して、 0.5 規定の水酸化カリウムのトルエン/メタノール溶液で逆滴定して測定する。

前記エポキシ基を有する樹脂は、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等のいずれであってもよいが、艶消し効果の観点から、アクリル樹脂が好ましい。

前記エポキシ基を有する樹脂の重量平均分子量は、艶消し効果の観点から、 $5,000 \sim 100,000$ が好ましく、 $10,000 \sim 50,000$ がより好ましい。なお、本発明において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定する。具体的には、テトラヒドロフラン 100 重量部に対して、樹脂試料 0.4 重量部を溶解させた溶液を試料溶液として用い、これを日本分析工業社製の LC-08 (A-5432) 型 GPC により測定し、ポリスチレン換算により算出する。

また、エポキシ基を有する樹脂のエポキシ当量は、艶消し効果の観点から、 $250 \sim 600 \text{ g/mol}$ が好ましく、 $350 \sim 500 \text{ g/mol}$ がより好ましい。なお、本発明において、樹脂のエポキシ当量は、塩酸-ピリジン法により測定する。具体的は、樹脂試料 1 g に塩酸-ピリジン溶液を 25 ml を添加し、 130°C で1時間加熱した後、フェノールフタレインを指示薬として 0.1 規定の水酸化カリウムアルコール溶液で滴定し、消費した 0.1 規定の水酸化カリウムアルコール溶液の量によってエポキシ当量を算出する。

エポキシ基を有する樹脂のヘキサントレランスは、艶消し効果及びハジキやヘコミ防止の観点から、 $3.0 \sim 8.5$ が好ましく、 $4.0 \sim 8.0$ がより好まし

い。なお、本発明において、樹脂のヘキサントレランスは以下の方法により測定する。即ち、樹脂 0.5 g を 100 ml 容のガラスビーカー（内径 5 cm）に測りとり、ジオキサン 10 ml を添加し、樹脂を溶解させて試料溶液を作製する。ビーカーの下に 9 pt の大きさの「活」の文字を書いた紙を置き、試料溶液の温度を 20℃ に調整して、ヘキサンで滴定する。液が白濁し、上から文字が読めなくなったところを終点として各々 2 回ずつ測定し、その平均値をヘキサントレランスとする。

前記カルボキシル基含有化合物としては、前記多価カルボン酸化合物やカルボキシル基を含有する樹脂が挙げられるが、本発明では、艶消し効果の観点から、デカンジカルボン酸及び酸価が 200 mg KOH/g 以上のカルボキシル基を含有するアクリル樹脂が好ましい。なお、本発明において、樹脂の酸価は、適量のシクロヘキサノンに樹脂試料 1 g を溶解させて、フェノールフタレイン指示薬を添加し、0.1 規定の水酸化カリウムのメタノール溶液で滴定して測定する。

前記ブロックイソシアネートとしては、前記と同様のブロックイソシアネートが例示できるが、塗膜表面又は内部での発泡防止の観点から、 ϵ -カプロラクタムでブロックされたブロックイソシアネートが好ましい。 ϵ -カプロラクタムによりブロックされたブロックイソシアネートの含有量は、発泡防止の観点から、ブロックイソシアネートの総量中、20 重量%以上が好ましく、50 重量%以上がより好ましい。

前記ブロックイソシアネートの含有量は、艶消し効果及び塗膜表面又は内部での発泡防止の観点から、ヒドロキシル基を有する樹脂、エポキシ基を有する樹脂およびカルボキシル基含有化合物の総量 100 重量部に対して、15～60 重量部が好ましく、20～60 重量部がより好ましい。

粉体塗料（B）中に含まれるエポキシ基のカルボキシル基に対するモル比（エポキシ基／カルボキシル基）は、艶消し効果と耐水性の観点から、0.5～2.0 が好ましく、0.8～1.2 がより好ましい。

前記態様 1、2 のいずれの粉体塗料 (B) においても、粉体塗料 (B) 中に含まれるヒドロキシル基のブロックイソシアネートに対するモル比 (ヒドロキシル基/ブロックイソシアネート) は、艶消し効果と塗膜物性の観点から、0.5 ~ 2.0 が好ましく、0.8 ~ 1.2 がより好ましい。

同様に、前記態様 1、2 の粉体塗料 (B) には、硬化触媒として、スズ系触媒が含有されていることが好ましい。スズ系触媒としては、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジステアレート、ビス (2-エチルヘキサノエート) スズ、*n*-ブチルトリス (2-エチルヘキサノエート) スズ、ジ-*n*-ブチルビス (2-エチルヘキサノエート) スズ、ジ-*n*-ブチルビス (2, 4-ペンタンジオネート) スズ、ジオクチルジラウリルスズ、テトラ-*n*-ブチルスズ、テトラ-*n*-オクチルスズ、ジブチルスズジアセテート、テトラブチルジアセトキシジスタノキサン、アセチルアセトンスズ、ジブチルスズオキシサイド、ジメチルスズオキシサイド等が挙げられる。

また、粉体塗料 (B)、特に粉体塗料 (B) の好適な態様である、態様 2 の粉体塗料 (B) には、ゲル化時間を調整するため、イミダゾール類化合物、イミダゾリン類化合物およびこれらの金属塩複合体、3 級ホスフィン類化合物、4 級ホスホニウム塩類化合物、4 級アンモニウム塩類化合物等の硬化触媒が含有されていることが好ましい。

イミダゾール類化合物としては、特に限定されないが、例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール等のアルキルイミダゾール類、1-(2-カルバミルエチル) イミダゾール等のカルバミルアルキル置換イミダゾール類、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール等のシアノアルキル置換イミダゾール類、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール等の

芳香族置換イミダゾール類、1-ビニル-2-メチルイミダゾール等のアルケニル置換イミダゾール類、1-アリル-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のアリル置換イミダゾール類及びポリイミダゾール等を挙げることができるが、好ましくは、アルキルイミダゾール類、芳香族置換イミダゾール類が挙げられる。

イミダゾリン類化合物としては、特に限定されないが、例えば、2-フェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリン等が挙げられる。

金属塩複合体としては、前記イミダゾール類化合物又は前記イミダゾリン類化合物を金属塩によって複合させたものを例示することができる。かかる金属塩としては、特に限定されないが、例えば、銅、ニッケル、コバルト、カルシウム、亜鉛、ジルコニウム、銀、クロム、マンガン、錫、鉄、チタン、アンチモン、アルミニウム等の金属と、クロライド、ブロマイド、フルオライド、サルフェート、ニトレート、アセテート、マレート、ステアレート、ベンゾエート、メタクリレート等の塩類とからなるもの等が挙げられる。

3級ホスフィン類化合物としては、特に限定されないが、例えば、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン等が挙げられる。

前記4級ホスホニウム塩類化合物としては、特に限定されないが、例えば、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、ブチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、エチルトリフェニルホスホニウムアイオダイド、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド等が挙げられる。

4級アンモニウム塩類化合物としては、特に限定されないが、例えば、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド等が挙げられる。

粉体塗料(A)及び粉体塗料(B)には、樹脂及び硬化剤の他に、実質的に着色力を有しない体質顔料が含有されていてもよい。体質顔料は、粉体塗料の比重

の調整に有効であり、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等が挙げられる。

粉体塗料（Ａ）及び粉体塗料（Ｂ）には、さらに、触媒、表面調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、ワキ防止剤等の添加剤が適宜配合されていてもよいが、ゲル化時間の調整には、触媒が有効である。

また、粉体塗料（Ａ）に含有される着色剤としては、通常、粉体塗料に使用されるすべての無機系顔料と有機系顔料を用いることができる。無機系顔料としては、酸化チタン、ベンガラ、クロムチタンイエロー、黄色酸化鉄、カーボンブラック等が挙げられる。有機系顔料としては、アゾ系、ペリレン系、縮合アゾ系、ニトロ系、ニトロソ系、フタロシアニン系、アントラキノ系、キナクリドン系、ジオキサニン系等の顔料が挙げられ、具体的には、アゾ系顔料としてはレーキレッド、ファストイエロー、ジスアゾイエロー、パーマネントレッド等、ニトロ系顔料としてはナフトールイエロー等、ニトロソ系顔料としてはピグメントグリーンＢ、ナフトールグリーン等、フタロシアニン系顔料としてはフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等、アントラキノ系顔料としてはインダスレンブルー、ジアントラキノニルレッド等、キナクリドン系顔料としてはキナクリドンレッド、キナクリドンバイオレット等、ジオキサニン系顔料としてはカルバゾールジオキサジンバイオレット等が、それぞれ挙げられる。粉体塗料（Ａ）における着色剤の含有量は、その種類により異なるが、樹脂１００重量部に対して、無機系顔料では、０．０５～６０重量部、有機系顔料では０．０５～２０重量部がそれぞれ好ましい。

粉体塗料（Ｂ）の平均粒子径は、塗膜の透け防止及び均一な質感を得る観点から、２５μm以下が好ましく、２０μm以下がより好ましい。

また、粉体塗料（Ｂ）と粉体塗料（Ａ）の平均粒子径との差は、光沢の調整を容易にし、十分な艶消し効果を得る観点から、粉体塗料（Ｂ）の平均粒子径の±１５％の範囲内であるのが好ましく、±１０％の範囲内がより好ましい。

また、粉体塗料（Ｂ）の粒子径の標準偏差は、塗膜の透け防止及び均一な質感の塗膜を得る観点から、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

本発明において、粉体塗料の平均粒子径とは体積平均粒子径を意味し、測定装置として「マイクロトラックＨＲＡ Ｘ－１００」（日機装社製）を用い、解析プログラムとして「MICRO TRAC D.H.S. X100 Data Handling System SD-9300 PR 0-100」（日機装社製）を用い、測定条件として「Particle Transparency」を「reflect」に設定して測定した値をいう。また、本発明における粉体塗料の粒子径の標準偏差とは、平均粒子径を測定する際に得られたデータを用い、次式によって求めた値をいう。

$$\sigma = [\Sigma \{ (D - X)^2 F \} / \Sigma F]^{1/2}$$

（式中、 σ は粒径標準偏差、 D は個々の粒子の粒子径、 F は粒子の頻度であり、 X は体積平均粒径であり、 $X = \Sigma (DF) / \Sigma F$ によって表される）

粉体塗料（Ａ）と粉体塗料（Ｂ）の比重は、粉体塗料組成物における両者の分離や、両者の塗着の割合の変動による光沢値の変動を防止するために、ほぼ同等であるのが好ましい。従って、粉体塗料（Ａ）と粉体塗料（Ｂ）の比重の差は、 0.2 以下が好ましく、 0.1 以下がより好ましい。

本発明の粉体塗料組成物における粉体塗料（Ｂ）の含有量は、塗膜の透けを防止するために、 30 重量％以下であることが好ましく、より好ましくは 25 重量％以下である。

本発明において、粉体塗料（Ａ）および粉体塗料（Ｂ）の製造方法は特に限定されず、粉体塗料分野において周知の製造方法を用いて行うことができる。例えば、樹脂、硬化剤、着色剤、各種添加剤等の原料を、スーパーミキサー、ヘンシエルミキサー等を使用して予備的に混合し、ニーダー、エクストルuder等の混練機を用いて原料を溶融混練する方法が挙げられる。溶融混練時の加熱温度は、焼付硬化温度よりも低く、少なくとも原料の一部が溶融し全体を混練することが

できる温度、一般に80～140℃程度が好ましく、特に粉体塗料（B）を製造する場合には80～120℃がより好ましい。溶融混練物は、冷却ロールや冷却コンベヤー等で冷却して固化した後、粗粉碎、微粉碎等の粉碎工程を経て所望の粒径に粉碎し、さらに巨大粒子や微小粒子を除去して粒度分布を調整するための分級工程に供することが好ましい。

得られた粉体塗料（A）および粉体塗料（B）には、流動性および帯電性等を改質するため、表面改質剤がさらに配合されていてもよい。表面改質剤は、粉体粒子に添加することにより、その表面に付着し粉体粒子表面の性質を改質するものであり、例えば、シリカ、アルミニウムオキサイド（アルミナ）等の無機微粒子、アクリル樹脂等の有機粒子を挙げることが出来る。表面改質剤の含有量は、粉体塗料（A）および粉体塗料（B）100重量部に対して、0.01～5重量部が好ましい。

本発明の艶消し粉体塗料組成物は、前記の粉体塗料（A）と粉体塗料（B）とを混合して調製するが、その混合は、例えば、以下のようにして行う。まず、色の異なる2種または3種以上の粉体塗料（A）を準備し、所望の色相となるように各色の粉体塗料（A）の配合量を決定し混合する。次に、混合して得られた粉体塗料（A）に所望の光沢が得られるだけの量の粉体塗料（B）を配合して、本発明の艶消し粉体塗料組成物を得る。

粉体塗料（A）と粉体塗料（B）とを混合して、本発明の粉体塗料組成物を調製する方法は特に限定されないが、例えば、Vブレンダー、ヘンシェルミキサー、ドラムブレンダー等を用いて乾式混合する方法が挙げられる。また、国際公開第98/51748号パンフレット、特開平7-188586号公報、特開平10-43574号公報、特開平11-116854号公報、特開2000-239579号公報、特開2000-281978号公報等に記載の造粒方法により、粉体塗料（A）と粉体塗料（B）を結合させることもできる。

粉体塗料（A）として用いる着色粉体塗料の調色方法は特に限定されないが、

例えば、無彩色の粉体塗料と有彩色の粉体塗料とを用いた、特開平2002-155223号公報に記載の調色方法が挙げられる。

本発明の粉体塗料組成物を、被塗装物に塗布した後、加熱等により焼付けて、艶消し塗膜を得ることができる。

本発明の粉体塗料組成物の塗装方法は、特に限定されず、スプレー塗装法、静電粉体塗装法、流動浸漬法等の当業者によってよく知られた方法を用いることができるが、塗着効率の点から、静電粉体塗装法が好ましい。

被塗装物としては、特に限定されず、具体的には、鉄板、鋼板、アルミニウム板等およびそれらを表面処理したもの等が挙げられる。被塗装物への塗膜形成は、本発明の粉体塗料組成物からなる1層であっても良好な保護機能を有するが、下塗り塗膜の上に、本発明の粉体塗料組成物を上塗り塗料として塗布してもよい。下塗り塗膜を形成する下塗り塗料としては、電着塗料やプライマーなどの公知のものを用いることができる。

本発明の粉体塗料組成物を塗布する際の塗装膜厚は、塗膜の透けを防止し、また塗膜表面又は内部の泡の発生を防止する観点から、20～100 μ mが好ましく、40～70 μ mがより好ましい。

焼付けの温度及び時間は、用いる硬化剤の種類や量により異なるが、温度は、塗膜表面又は内部の泡の発生を防止する観点から、140～240℃が好ましく、160～220℃がより好ましい。また、焼付けの時間は、焼付け温度に応じて適宜設定することができる。

実施例

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例によりなんら限定されるものではない。

樹脂の製造例

攪拌機、温度計、コンデンサー及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、キシレン 400 重量部を仕込み、窒素雰囲気下、135℃まで昇温した。そこへ、スチレン 250 重量部、アクリル酸 n-ブチル 40 重量部、メタクリル酸メチル 72 重量部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 25 重量部、メタクリル酸グリシジル 213 重量部及び tert-ブチルパーオキシオクトエート 8 重量部とからなる混合物を 6 時間かけて滴下し、滴下終了後も同温度で 10 時間保持して重合反応を行った。次いで 170℃で 20 mmHg の減圧下に溶剤を除き、グリシジル基含有樹脂 C を得た（後述の粉体塗料（B9）に使用）。

粉体塗料の製造例

表 1 に示す樹脂、硬化剤、着色剤及び添加剤を混合機「スーパーミキサー」（日本スピンドル社製）を用いて 3 分間混合し、溶融混練機「コニーダー」（プス社製）を用いて 110℃で溶融混練した。その後、得られた溶融混練物を室温まで冷却した後、粉碎機「アトマイザー」（不二パウダル社製）を用いて粉碎し、さらに微粉碎機「ジェットミル IDS-2 型」（日本ニューマチック工業社製）を用いて微粉碎した。得られた粉体を気流分級機「DS-2 型」（ニューマチック工業社製）を用いて分級し、微小粒子と粗大粒子を除去することによって、18 μm 又は 35 μm の粉体塗料（A）及び平均粒子径が 10 μm 、18 μm 又は 35 μm の粉体塗料（B）を得た。なお、平均粒子径は、粒度分析計「マイクロトラック HRA X-100」（日機装社製）を用いて測定した体積平均粒子径である。測定に際しては、解析プログラムとして「MICRO TRAC D.H.S. X100 Data Handling System SD-9300 PRO-100」（日機装社製）を用い、測定条件として「Particle Transparency」を「reflect」に設定した。

粉体塗料（A）の明度及並びに粉体塗料（A）、粉体塗料（B）のゲル化時間及び以下の方法に従って測定した比重を表 1 に示す。

〔比重〕

J I S K 0 0 6 1 8 . 2 1 に準拠した方法により測定した。

〔明度〕

粉体塗料を、リン酸亜鉛処理を施した厚さ 0 . 8 mm の鋼板上に、粉体塗料用静電塗装機を用いて、塗膜厚が 8 0 μ m となるように単独で塗装し、1 8 0 °C で 2 0 分間の焼付けを行い、塗膜を得る。

得られた塗膜を、分光測色計「CM 3 6 0 0 d」（ミノルタ社製）を使用し、D₆₅光源、1 0 ° 視野、S C I 方式の測定条件にて、L* 値、a* 値、b* 値を測定する。

表 1

	粉体塗料 (A)			粉 体 塗 料 (B)								
	A1	A2	A3	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
樹	ポリエステルA	59.2	59.2	59.2	27.4	26.6	25.7	—	—	—	—	—
	ポリエステルB	—	—	—	18.2	17.7	17.1	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5
	ポリエステルC	—	—	—	—	—	—	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4
脂	グリシル基含有樹脂A	—	—	—	—	—	—	11.7	11.7	11.7	—	—
	グリシル基含有樹脂B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	グリシル基含有樹脂C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11.7	—
硬	フックイリジネートA	9.9	9.9	9.9	23.6	12.5	—	19.4	15.5	15.0	8.4	15.5
	フックイリジネートB	—	—	—	—	12.5	26.4	0.0	3.9	8.4	15.0	3.9
	加群シ基含有7グリル樹脂	—	—	—	—	—	—	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
化	ドカンカルボン酸	—	—	—	—	—	—	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	酸化チタン	29.6	29.0	29.6	—	—	—	—	—	—	—	—
	フタロシアニン系青顔料	—	0.0733	—	—	—	—	—	—	—	—	—
着	ベンゾイン	1.0	1.0	1.0	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	スズ触媒	0.1	0.1	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	イミダゾール系触媒	—	—	—	—	—	—	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
添	表面調整剤	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	硫酸バリウム	—	0.53	—	29.6	29.5	29.6	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2
	明 度	94	85	94	—	—	—	—	—	—	—	—
ゲル化時間 (秒)	1900	1850	1700	1350	800	600	350	350	350	350	350	450
	比 重	1.46	1.46	1.46	1.45	1.45	1.45	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44

注) 使用量は重量部を示す。

表1中に記載の原料の詳細を下記に示す。

ポリエステルA：

「ファインディック M8034」

(大日本インキ化学工業(株)製、水酸基価：30mg KOH/g)

ポリエステルB：

「ユピカコート GV920」

(日本ユピカ(株)製、水酸基価：210mg KOH/g)

ポリエステルC：

「ファインディック M8405」

(大日本インキ化学工業(株)製、水酸基価：23mg KOH/g、重量平均分子量：8800)

グリシジル基含有樹脂A：

「ファイディック A275」

(大日本インキ化学工業(株)製、重量平均分子量：24,000、エポキシ当量：400g/mol、ヘキサントレランス：7.0)

グリシジル基含有樹脂B：

「ファイディック A249A」

(大日本インキ化学工業(株)製、重量平均分子量：22,000、エポキシ当量：460g/mol、ヘキサントレランス：8.7)

グリシジル基含有樹脂C：

重量平均分子量：17,000、エポキシ当量：400g/mol、ヘキサントレランス：5.9

ブロックイソシアネートA：

「ベスタゴン B1530」

(デグサ社製、NCO含有量：15重量%、ポリイソシアネート化合物：イソホロンジイソシアネートのイソシアヌル環3量体を主成分として含有、ブ

ロック剤： ϵ -カプロラクタム)

ブロックイソシアネートB：

「ベスタント B1358」

(デグサ社製、NCO含有量：12.5重量%、ポリイソシアネート化合物：

イソホロンジイソシアネートのイソシアヌル環3量体を主成分として含有、

ブロック剤：メチルエチルケトンオキシム)

カルボキシル基含有アクリル樹脂：

「ジョンクリル 843」

(ジョンソンポリマー(株)製、酸価：206mgKOH/g)

デカンジカルボン酸：和光純薬(株)製

酸化チタン：「タイペーク CR90」(石原産業(株)製)

フタロシアニン系青顔料：

「ファーストゲンブルーNK」(大日本インキ化学工業(株)製)

スズ触媒：「ネオスタン U100」(日東化成社製)

表面調整剤：「アクロナール 4F」(BASF社製)

イミダゾール系触媒：「キュアゾール C17Z」(四国化成(株)製)

硫酸バリウム：「沈降性硫酸バリウム100」(堺化学工業(株)製)

実施例1～15及び比較例1～3

表2に示す粉体塗料(A)及び粉体塗料(B)を、スーパーミキサーにより混合し、粉体塗料組成物を得た。

得られた粉体塗料組成物を、リン酸亜鉛処理を施した厚さ0.8mmの鋼板上に、粉体塗料用静電塗装機を用いて、塗膜厚が50～60 μ mとなるように塗装し、180℃で20分間の焼付けを行い、塗膜を得た。得られた塗膜の60°鏡面光沢を、JIS K5600-4-7に準拠した方法により測定した。また、

透け感と仕上がり外観を目視により観察して以下の評価基準に従って評価し、隠蔽膜厚及びワキ限界膜厚は以下の方法により測定した。結果を表 2 に示す。

〔透け感の評価基準〕

5 0 c m の距離から見た場合に、

- ◎：透けによるまだら模様が認識不可能
- ：透けによるまだら模様がわずかに認識可能
- ×：透けによるまだら模様が明確に認識可能

〔隠蔽膜厚の測定方法〕

上記塗装において、鋼板として黒色に着色した鋼板及び白色に着色した鋼板を使用して膜厚を変えて塗装し、塗装後、両方の塗装板を測色し、その色差 (ΔE) が 1. 0 以下となる膜厚を隠蔽膜厚とする。

〔仕上がり外観の評価基準〕

5 0 c m の距離から見た場合に、

- ◎：艶むらによる「ちかちか感」が認識不可能
- ：艶むらによる「ちかちか感」がわずかに認識可能
- ×：艶むらによる「ちかちか感」が明確に認識可能

〔ワキ限界膜厚の測定方法〕

上記塗装において、膜厚を変えて塗装し、得られた塗膜の表面をカッターナイフで削り、膜厚断面に気泡が現れ始める膜厚をワキ限界膜厚とする。

表 2

	粉 塗 料 (A)	平 均 粒 子 径 (μm)	使 用 量	粉 体 塗 料 (B)	平 均 粒 子 径 (μm)	標 準 偏 差 (μm)	使 用 量	光 沢	透 け 感	隠 蔽 厚	仕 上 粉 外 観	7 μm 限 界 膜 厚
1	A1	35	80	B2	35	12	20	39	○	100	○	100
2	A1	18	80	B2	18	10	20	40	◎	60	◎	100
3	A1	18	70	B2	18	10	30	29	○	80	◎	100
4	A1	35	80	B3	35	12	20	27	○	100	○	80
5	A1	18	80	B3	18	10	20	29	◎	60	◎	80
6	A1	18	80	B3	10	10	20	50	◎	60	◎	120
7	A1 A2	18 18	40 40	B3	18	10	20	29	◎	—	◎	100
8	A1	18	80	B8	18	10	20	27	◎	60	○	120
9	A3	18	80	B9	18	10	20	34	◎	60	◎	120
10	A1	18	80	B4	18	10	20	25	◎	60	◎	120
11	A1	18	80	B5	18	10	20	24	◎	60	◎	120
12	A1	18	80	B6	18	10	20	24	◎	60	◎	120
13	A1	18	80	B7	18	10	20	25	◎	60	◎	80
14	A3	18	80	B4	18	10	20	28	◎	60	◎	120
15	A3	18	80	B5	18	10	20	27	◎	60	◎	120
比 較 例	1	A1	35	70	B1	35	12	30	×	140	○	120
2	A1	18	65	B1	18	10	35	35	×	120	◎	120
3	A3	18	65	B1	18	10	35	45	×	120	◎	120

注) 粉体塗料 (A) 及び粉体塗料 (B) の使用量は重量部を示す。

以上の結果において、比較例 1～3 では艶消し効果が得られていても塗膜の透けが生じているのに対し、実施例 1～15 では、透け感と仕上がり外観を損なうことなく、所望の艶消し塗膜が得られていることが分かる。特に実施例 7 のように、色相の異なる 2 種の着色粉体塗料を組み合わせることにより、より少ない品揃えで幅広い色相の艶消し塗膜が得られる。また、実施例 8～12 では、ワキ限界が向上しており、実施例 14、15 では、粉体塗料（A）として、硬化速度が速いものを使用しても、十分な艶消し効果が得られている。

本発明の粉体塗料組成物により、従来は色相ごとに少なくとも 2 種類の塗料を準備する必要があったが、より少ない品揃えで、幅広い色彩の艶消し塗膜が得られるという優れた効果が奏される。さらに、粉体塗料（B）の添加量を調整することで光沢を任意に制御することが可能となる。即ち、従来技術では、所望の光沢度ごとに粉体塗料を調製する必要があるため、例えば、2 種以上の異なる原色の粉体塗料を混合して所望の色相の塗膜を得る場合、光沢のみを変更する場合であっても、所望の光沢度ごとに原色の粉体塗料を用意しなければならなかった。しかしながら、本発明では、粉体塗料（B）の配合量を変えるだけで、原色の粉体塗料の品揃えはそのまま自由に所望の光沢の塗膜を得ることができる。さらに、本発明の艶消し粉体塗料組成物により、ワキ、透けが防止された、より高品質な艶消し塗膜を得ることもできる。

産業上の利用可能性

本発明の艶消し粉体塗料組成物は、鋼製家具、電化製品、自動車部品等の塗装に広く用いられ得るものである。

請求の範囲

1. 樹脂、硬化剤及び着色剤を含有した粉体塗料（A）と、樹脂及び硬化剤を含有し、着色剤を含有していない粉体塗料（B）とを含有してなる艶消し粉体塗料組成物であって、前記粉体塗料（B）のゲル化時間が1200秒以下であり、前記粉体塗料（A）とのゲル化時間の差が400秒以上である艶消し粉体塗料組成物。
2. 粉体塗料（B）が、硬化剤として、 β -ヒドロキシアアルキルアミド化合物、ブロックイソシアネート及びメラミン化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種を含有してなる請求項1記載の艶消し粉体塗料組成物。
3. 粉体塗料（B）が、樹脂としてヒドロキシル基を有するポリエステルまたはアクリル樹脂を含有し、硬化剤としてメチルイソブチルケトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、1,2-ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、1H-1,2,4-トリアゾール、1H-1,2,3-トリアゾール、1H-1,2,4-トリアゾール-3-チオール及び1H-1,2,3-トリアゾロ[4,5-b]ピリジンからなる群より選ばれた少なくとも1種のブロック剤によりブロックされたブロックイソシアネートを含有してなる請求項1記載の艶消し粉体塗料組成物。
4. 粉体塗料（B）が、樹脂としてヒドロキシル基を有する樹脂およびエポキシ基を有する樹脂を含有し、硬化剤としてカルボキシル基含有化合物およびブロックイソシアネートを含有してなる請求項1記載の艶消し粉体塗料組成物。
5. ヒドロキシル基を有する樹脂としてポリエステルを含有してなり、エポキ

シ基を有する樹脂としてアクリル樹脂を含有してなる請求項4記載の艶消し粉体塗料組成物。

6. カルボキシル基含有化合物としてドデカンジカルボン酸および／または酸価が200mg KOH/g以上のアクリル樹脂を含有してなる請求項4又は5記載の艶消し粉体塗料組成物。

7. エポキシ基を有するアクリル樹脂の重量平均分子量が5,000～100,000であり、エポキシ当量が250～600g/molである請求項5又は6記載の艶消し粉体塗料組成物。

8. エポキシ基を有するアクリル樹脂のヘキサントレランスが3.0～8.5である請求項5～7いずれか記載の艶消し粉体塗料組成物。

9. ブロックイソシアネートとしてε-カプロラクタムによりブロックされたブロックイソシアネートを含有してなる請求項4～8いずれか記載の艶消し粉体塗料組成物。

10. ε-カプロラクタムによりブロックされたブロックイソシアネートの含有量が、ブロックイソシアネートの総量中、20重量%以上である請求項9記載の艶消し粉体塗料組成物。

11. ブロックイソシアネートの含有量が、ヒドロキシル基を有する樹脂、エポキシ基を有する樹脂およびカルボキシル基含有化合物の総量100重量部に対して、15～60重量部である請求項4～10いずれか記載の艶消し粉体塗料組成物。

12. 粉体塗料（A）として、色相の異なる2種以上の着色粉体塗料を含有してなる請求項1～11いずれか記載の艶消し粉体塗料組成物。
13. 色相の異なる2種以上の着色粉体塗料の明度の差が、いずれも30以内である請求項12記載の艶消し粉体塗料組成物。
14. 粉体塗料（B）の含有量が、粉体塗料組成物中、30重量%以下である請求項1～13いずれか記載の艶消し粉体塗料組成物。
15. 粉体塗料（B）の平均粒子径が $2.5\mu\text{m}$ 以下であり、粉体塗料（A）の平均粒子径との差が、粉体塗料（B）の平均粒子径の $\pm 15\%$ の範囲内である請求項1～14いずれか記載の艶消し粉体塗料組成物。
16. 粉体塗料（B）の粒子径の標準偏差が $2.0\mu\text{m}$ 以下である請求項1～15いずれか記載の艶消し粉体塗料組成物。
17. 樹脂、硬化剤及び着色剤を含有した粉体塗料（A）と、樹脂及び硬化剤を含有し、着色剤を含有していない粉体塗料（B）とを混合する工程を有する艶消し粉体塗料組成物の製造方法であって、前記粉体塗料（B）のゲル化時間が1200秒以下であり、前記粉体塗料（A）とのゲル化時間の差が400秒以上である艶消し粉体塗料組成物の製造方法。
18. 粉体塗料（B）が、硬化剤として、 β -ヒドロキシアルキルアミド化合物、ブロックイソシアネート及びメラミン化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種を含有してなる請求項17記載の製造方法。

19. 粉体塗料(B)が、樹脂としてヒドロキシル基を有するポリエステルまたはアクリル樹脂を含有し、硬化剤としてメチルイソブチルケトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、1, 2-ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、1H-1, 2, 4-トリアゾール、1H-1, 2, 3-トリアゾール、1H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール及び1H-1, 2, 3-トリアゾロ[4, 5-b]ピリジンからなる群より選ばれた少なくとも1種のブロック剤によりブロックされたブロックイソシアネートを含有してなる請求項17記載の製造方法。

20. 粉体塗料(B)が、樹脂としてヒドロキシル基を有する樹脂およびエポキシ基を有する樹脂を含有し、硬化剤としてカルボキシル基含有化合物およびブロックイソシアネートを含有してなる請求項17記載の製造方法。

21. ヒドロキシル基を有する樹脂としてポリエステルを含有してなり、エポキシ基を有する樹脂としてアクリル樹脂を含有してなる請求項20記載の製造方法。

22. カルボキシル基含有化合物としてドデカンジカルボン酸および／または酸価が200mg KOH/g以上のアクリル樹脂を含有してなる請求項20又は21記載の製造方法。

23. エポキシ基を有するアクリル樹脂の重量平均分子量が5,000~100,000であり、エポキシ当量が250~600g/molである請求項21又は22記載の製造方法。

24. エポキシ基を有するアクリル樹脂のヘキサントレランスが3.0～8.5である請求項21～23いずれか記載の製造方法。
25. ブロックイソシアネートとして ϵ -カプロラクタムによりブロックされたブロックイソシアネートを含有してなる請求項20～24いずれか記載の製造方法。
26. ϵ -カプロラクタムによりブロックされたブロックイソシアネートの含有量が、ブロックイソシアネートの総量中、20重量%以上である請求項25記載の製造方法。
27. ブロックイソシアネートの含有量が、ヒドロキシル基を有する樹脂、エポキシ基を有する樹脂およびカルボキシル基含有化合物の総量100重量部に対して、15～60重量部である請求項20～26いずれか記載の製造方法。
28. 粉体塗料(A)として、色相の異なる2種以上の着色粉体塗料を用いる請求項17～27いずれか記載の製造方法。
29. 色相の異なる2種以上の着色粉体塗料の明度の差が、いずれも30以内である請求項28記載の製造方法。
30. 粉体塗料(B)の配合量が、粉体塗料組成物中、30重量%以下である請求項17～29いずれか記載の製造方法。
31. 粉体塗料(B)の平均粒子径が25 μm 以下であり、粉体塗料(A)の平均粒子径との差が、粉体塗料(B)の平均粒子径の $\pm 15\%$ の範囲内である請

求項 17～30 いずれか記載の製造方法。

32. 粉体塗料 (B) の粒子径の標準偏差が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求項 17～31 いずれか記載の製造方法。

33. 請求項 1～16 いずれか記載の艶消し粉体塗料組成物を塗布することを特徴とする艶消し塗膜の形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003469

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D5/03, C09D133/00, C09D163/00, C09D167/00, C09D175/04, C09D201/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09D1/00-C09D201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L (QUESTEL)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 48-56735 A (Shell Internationale Research Maatschappij N.V.),	1-12, 14,
Y	09 August, 1973 (09.08.73), Claims; page 4 & US 3842035 A & DE 2247779 A	17-28, 30, 33 13, 15-16, 29, 31-32
X	JP 6-172680 A (Kansai Paint Co., Ltd.),	1-12, 14,
Y	21 June, 1994 (21.06.94), Claims; Par. Nos. [0013], [0014], [0018], [0019] (Family: none)	17-28, 30, 33 13, 15-16, 29, 31-32
X	JP 54-36339 A (Kansai Paint Co., Ltd.),	1-12, 14,
Y	17 March, 1979 (17.03.79), Claims; page 2 (Family: none)	17-28, 30, 33 13, 15-16, 29, 31-32

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 June, 2004 (14.06.04)

Date of mailing of the international search report
06 July, 2004 (06.07.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003469

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-293160 A (Mita Industrial Co., Inc.), 26 October, 1999 (26.10.99), Claims; Par. No. [0078] & US 6146145 A	1-12, 14, 17-28, 30, 33 13, 15-16, 29, 31-32
X Y	JP 11-335594 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 07 December, 1999 (07.12.99), Claims; Par. Nos. [0017], [0024] (Family: none)	1-12, 14, 17-28, 30, 33 13, 15-16, 29, 31-32
X Y	JP 2000-95974 A (Kao Corp.), 04 April, 2000 (04.04.00), Claims (Family: none)	1-12, 14, 17-28, 30, 33 13, 15-16, 29, 31-32
Y	JP 54-86532 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 10 July, 1979 (10.07.79), Claims (Family: none)	1-33
Y	JP 2002-53810 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 19 February, 2002 (19.02.02), Claims; Par. Nos. [0017], [0029] (Family: none)	1-33
Y	JP 2001-19906 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 23 January, 2001 (23.01.01), Claims (Family: none)	1-33
Y	JP 10-72557 A (Kao Corp.), 17 March, 1998 (17.03.98), Claims (Family: none)	1-33
Y	JP 3-109468 A (Nippon Ester Kabushiki Kaisha), 09 May, 1991 (09.05.91), Claims; page 2 & EP 504454 A1 & US 5229470 A	1-33
Y	JP 8-41384 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 13 February, 1996 (13.02.96), Claims; Par. Nos. [0017], [0029] & EP 687714 A1	15-16, 31-33
Y	JP 11-302569 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 02 November, 1999 (02.11.99), & EP 950694 A1 & JP 11-302570 A & US 2002-0103274 A1 & US 2003-0125422 A1	15-16, 31-33

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C09D5/03, C09D133/00, C09D163/00, C09D167/00,
C09D175/04, C09D201/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C09D1/00-C09D201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922年-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971年-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994年-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996年-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L (QUESTEL)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 48-56735 A (ビル・インターナショナル・リサーチ・マシナリー・イ・エー・ゲイ), 1973.08.09, 特許請求の範囲, 4頁 &US 3842035 A &GB 1405096 A &DE 2247779 A &FR 2156664 A1	1-12, 14, 17-28, 30, 33 13, 15-16, 29, 31-32
X Y	JP 6-172680 A (関西ペイント株式会社), 1994.06.21, [特許請求の範囲], [0013], [0014], [0018], [0019] (FAMILY: NONE)	1-12, 14, 17-28, 30, 33 13, 15-16, 29, 31-32
X Y	JP 54-36339 A (関西ペイント株式会社), 1979.03.17, 特許請求の範囲, 2頁 (FAMILY: NONE)	1-12, 14, 17-28, 30, 33 13, 15-16, 29, 31-32

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 06. 2004

国際調査報告の発送日

06. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安藤 達也

4V

9285

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 11-293160 A(三田工業株式会社),1999.10.26, [特許請求の範囲],[0078] &US 6146145 A	1-12,14,17-28,30,33 13,15-16,29,31-32
X Y	JP 11-335594 A(三洋化成工業株式会社),1999.12.07, [特許請求の範囲],[0017],[0024] (FAMILY : NONE)	1-12,14,17-28,30,33 13,15-16,29,31-32
X Y	JP 2000-95974 A(花王株式会社),2000.04.04, [特許請求の範囲] (FAMILY : NONE)	1-12,14,17-28,30,33 13,15-16,29,31-32
Y	JP 54-86532 A(三井東圧化学株式会社),1979.07.10, 特許請求の範囲 (FAMILY : NONE)	1-33
Y	JP 2002-53810 A(日本ペイント株式会社),2002.02.19, [特許請求の範囲],[0017],[0029] (FAMILY : NONE)	1-33
Y	JP 2001-19906 A(日本ペイント株式会社),2001.01.23, [特許請求の範囲] (FAMILY : NONE)	1-33
Y	JP 10-72557 A(花王株式会社),1998.03.17, [特許請求の範囲] (FAMILY : NONE)	1-33
Y	JP 3-109468 A(日本エステル株式会社),1991.05.09, 特許請求の範囲,2頁 &EP 504454 A1 &US 5229470 A	1-33
Y	JP 8-41384 A(日本ペイント株式会社),1996.02.13, [特許請求の範囲],[0017],[0029] &EP 687714 A1	15-16,31-33
Y	JP 11-302569 A(日本ペイント株式会社),1999.11.02, [特許請求の範囲],[0017],[0029] &EP 950694 A1 &JP 11-302570 A &US 2002-0103274 A1 &US 2003-0125422 A1	15-16,31-33